

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局

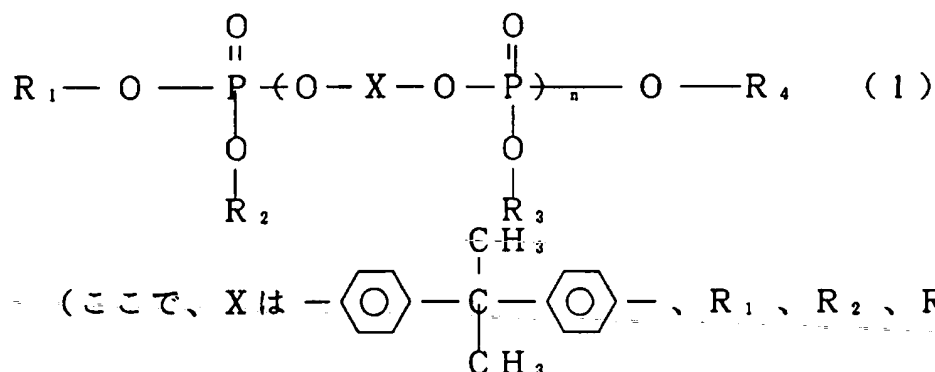


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C07F 9/12, C08K 5/52	A1	(11) 国際公開番号 WO96/27600 (43) 国際公開日 1996年9月12日(12.09.96)
(21) 国際出願番号 PCT/JP96/00535 (22) 国際出願日 1996年3月6日(06.03.96) (30) 優先権データ 特願平7/46777 1995年3月7日(07.03.95) JP 特願平7/46778 1995年3月7日(07.03.95) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP) (72) 発明者；および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 上田英二(UEDA, Eiji)[JP/JP] 〒299-02 千葉県袖ヶ浦市福王台3丁目10番1号1-33 Chiba, (JP) 笠原秀夫(KASAHARA, Hideo)[JP/JP] 〒237 神奈川県横須賀市船越町8丁目30番13号 Kanagawa, (JP) 松原一博(MATSUBARA, Kazuhiro)[JP/JP] 〒712 岡山県倉敷市福田町古新田769番地14 Okayama, (JP) 勝又 勉(KATSUMATA, Tsutomu)[JP/JP] 〒710 岡山県倉敷市東富井1005番地1-2-611 Okayama, (JP)		(81) 指定国 DE, JP, SG, US. 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title : FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION (54) 発明の名称 難燃性樹脂組成物 <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div data-bbox="279 1255 743 1449"> $\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \parallel \\ \text{R}_1-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{X}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{R}_4 \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \mid \qquad \qquad \mid \\ \text{R}^2 \qquad \qquad \text{R}^3 \end{array} \quad (1)$ </div> <div data-bbox="857 1285 1224 1428"> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \mid \\ -\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4- \\ \mid \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad (2)$ </div> </div> (57) Abstract <p>A flame-retardant resin composition comprising 100 parts by weight of a thermoplastic resin and 0.1 to 30 parts by weight of one or more organophosphorus compounds represented by general formula (1) (wherein X represents (a); R₁, R₂, R₃ and R₄ represent each phenyl or xylyl, provided at least one of them is phenyl and at least one of them is xylyl; and n is a natural number). The composition is excellent in heat resistance, has an impact resistance even when molded into thin-walled products, and does not suffer from the blooming of the flame-retardant component.</p>		

(57) 要約

本発明は、(A) 熱可塑性樹脂 100重量部と (B) 下記式 (1) で表される1種または2種以上の有機リン系化合物、0.1～30重量部からなる難燃性樹脂組成物を提供する。



、 R_4 はフェニル基又はキシリル基であって、少なくとも一つはフェニル基、少なくとも一つはキシリル基であり、 n は自然数である。)

本発明の難燃性樹脂は、優れた耐熱性、薄肉での耐衝撃性を有し、難燃剤のブルーミングがない優れた特性を有する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LS	レソト	SD	スーダン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FR	フランス	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バハマ	GB	ガボン	LK	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BF	ブルキナ・ファソ	GE	グルジア	MC	モナコ	SK	スロバキア
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MD	モルドヴァ共和国	SN	セネガル
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MK	マケドニア旧ユーゴスラ	TD	チャド
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	VI	ヴァティカン共和国	TG	トーゴ
CA	カナダ	IL	イスラエル	ML	マリ	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	JP	日本	MR	モーリタニア	TR	トルコ
CH	スイス	KE	ケニア	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CN	中国	KR	大韓民国	NL	オランダ	US	アメリカ合衆国
CU	キューバ	KZ	カザフスタン	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン
CZ	チェッコ共和国			NZ	ニュージーランド	VN	ヴィエトナム

明細書

難燃性樹脂組成物

技術分野

本発明は、難燃性が高く、流動性（成形加工性）と耐熱性のバランスにすぐれた樹脂組成物、及び難燃剤として使用する有機リン系化合物の製造方法に関する。

背景技術

熱可塑性樹脂は一般的に軽く、耐水性、耐薬品性、電気絶縁性、機械的諸物性などに優れ、かつ成形加工が容易であるため、建築材料、電気・電子・家電用材料、自動車用材料、繊維材料などとして幅広く用いられている。

特に、ポリカーボネート樹脂は機械的特性と耐熱性及び透明性に優れ、電気製品、コンピュータやワープロなどのOA機器のハウジング材として幅広く利用されているが、安全上のためこれらのハウジング材は高い難燃性が要求されることが多い。

ポリカーボネート樹脂を難燃化するためには、通常、難燃剤を添加しているが難燃剤の存在によって、かたさ、透明性、衝撃強度、剛性などの望ましい性質が減少することが避けられない。この減少を最小限に抑えることが必要である。

例えば、特公平6-45747号公報（米国特許5,234,979）には、ポリカーボネート樹脂とトリフェニルホスフェートなどのトリアリールリン酸エステル組成物が開示されているが、この組成物は耐熱性が低いばかりでなく、成形加工時にトリアリールリン酸エステルが表面に移行、すなわちブルーミングしやすく、表面外観に問題がある。特公平2-18336号公報記載の組成物では

、ポリカーボネート樹脂とオリゴマー性リン酸エステルの組成物が開示されているが、オリゴマー性リン酸エステルの可塑効果のため、耐熱性が低下するという欠点がある。さらに、WO 94 / 0 3 5 3 5（米国特許 5, 4 5 5, 2 9 2）においては特定のオリゴマー性リン酸エステルを用いることによって、ブルーミングの改良効果が高くなるとの記載があるが、難燃性及び機械的物性が十分でない。また、ポリカーボネートとABS樹脂などのゴム強化樹脂の組成物も、優れた機械的特性と耐熱性に優れ、電気製品、コンピュータやワープロなどのOA機器のハウジング材として幅広く利用されているが、同様に安全上のためこれらのハウジング材は高い難燃性が要求されることが多い。また、最近のOA機器の目覚ましい進歩に伴って機器の小型化、携帯化が進みハウジング材は軽量化のため薄肉で成形されることが多くなったため、薄肉における難燃性樹脂の耐衝撃性も重要な特性である。

こうした要請をうけて、ポリカーボネート樹脂とABS樹脂などのゴム強化樹脂の組成物は、難燃性付与のために有機リン系化合物を添加している。例えば、特開平 2 - 3 2 1 5 4 号公報（米国特許 5, 0 6 1, 7 4 5）には、ポリカーボネート樹脂とABS樹脂等のゴム強化樹脂とトリフェニルホスフェートなどのトリアリールリン酸エステルの組成物が開示されているが、この組成物は耐熱性が低いばかりでなく、成形加工時にトリアリールリン酸エステルが表面に移行、すなわちブルーミングしやすく、表面外観上での問題がある。特開平 2 - 1 1 5 2 6 2 号公報（米国特許 5, 2 0 4, 3 9 4）記載の組成物では、ポリカーボネート樹脂とABS樹脂等のゴム強化樹脂とオリゴマー性リン酸エステルの組成物が開示されているが、オリゴマー性リン酸エステルの可塑効果のため耐熱性が低下するという問題及び成形加工時のブルーミングの問題がある。

また、ポリフェニレンエーテル樹脂は機械的特性、電気的特性、耐酸、耐アルカリ性、耐熱性等に優れ、しかも吸水性が低く寸法安定性が良いなどの性質を備えており、電気製品、コンピュータやワープロなどのOA機器のハウジング、シャーシ材料などとして幅広く利用されているが、これらの材料には高い難燃性が要求されることが多い。ポリフェニレンエーテル樹脂は、優れた難燃性を有するが、加工性に劣るため通常はスチレン系樹脂とのアロイとして用いられるのが一般的であり、そのため、難燃性が損なわれる。

ポリフェニレンエーテル樹脂の難燃性を改良する目的でトリフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、イソプロピルフェニルホスフェートなどのトリアリールリン酸エステル化合物を難燃剤として配合することが従来知られている。しかし、樹脂組成物の耐熱性、物性の低下、成形加工時のリン酸エステル化合物の揮発、発煙、ブルーミング等の欠点がある。

上記の欠点を解決するために、難燃剤として分子量の大きい有機リン酸エステル化合物の実用化が試みられている。例えば、欧州特許出願公開明細書7460号にはトリ(2, 6-ジメチルフェニル)ホスフェート化合物、欧州特許出願公開明細書129824号、同第129825号、同第135726号、英国特許出願公開明細書第2043083号にはレゾルシノール・ビスジフェニルホスフェート化合物等、米国特許4683255号公報にはトリビフェニルホスフェート化合物が開示されている。しかし、これらのリン酸エステル化合物は難燃化のために多量に用いなければならない。また、我々の研究解析によれば、これらリン酸エステル化合物を用いることにより難燃化された樹脂組成物は、成形時に金型を腐食させたり、成形加工の際や成形品が長期間使用されている間に難燃剤が

変性したり、あるいは成形品が変色やふくれを起こしたり、吸水等により成形品の電気的特性、難燃特性が悪化する。

このように、従来は十分な難燃性と、製品としての要求性能、安定性を同時に満足する樹脂組成物を提供することはできなかった。とりわけ、難燃性樹脂組成物の耐熱性と成形加工性のバランスには更なる改良が必要である。

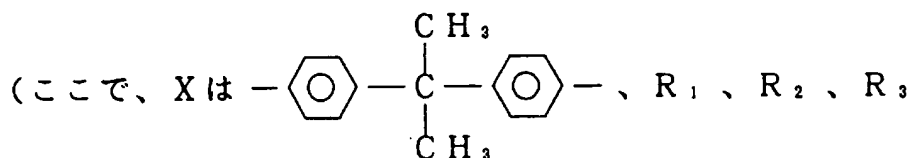
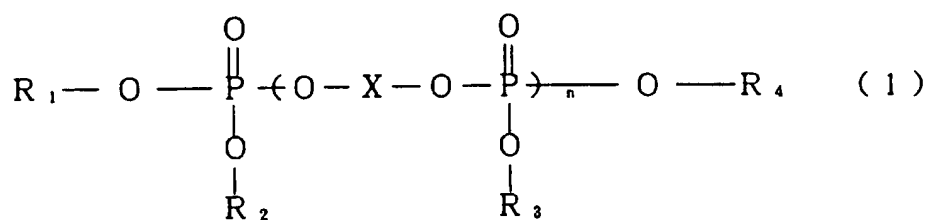
発明の開示

本発明者らは、熱可塑性樹脂と式(1)で表される有機リン系化合物をブレンドすることにより、ブルーミングしにくい、耐熱性と流動性のバランスに優れた樹脂組成物が得られると共に、薄肉での耐衝撃性が向上し、このため樹脂の機械的強度を犠牲にすることなく難燃性に優れた樹脂組成物を得ることができることを見だし本発明に至った。

すなわち本発明は、

(A) 熱可塑性樹脂 100重量部と

(B) 式(1)で表される1種または2種以上の有機リン系化合物 0.1～30重量部からなる難燃性樹脂組成物である。



、 R_4 はフェニル基又はキシリル基であって、少なくとも一つ

はフェニル基、少なくとも一つはキシリル基であり、 n は自然数である。)

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に用いられる熱可塑性樹脂(A)としては、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂等がある。

この中でポリカーボネート樹脂、ポリカーボネート樹脂とゴム強化樹脂とのブレンド物、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂とポリスチレン系樹脂とのブレンド物が好ましい。

ここで、ポリカーボネート樹脂とは、2価フェノールとホスゲンまたは、炭酸ジエステルの反応により製造される樹脂である。2価フェノールとしては、ビスフェノール類が好ましく、特に2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、ビスフェノールAと記す)が好ましい。また、ビスフェノールAの一部または全部を他の2価フェノール化合物で置換してもよい。ビスフェノールA以外の2価フェノール化合物は、例えば、ヒドロキノン、4, 4ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトンなどの化合物である。これらの2価フェノールを単独で用いるホモポリマー、または2種以上用いるコポリマー、あるいはホモポリマー及び/またはコポリマーのブレンド品であってもよい。

好ましいポリカーボネート樹脂としては、2価フェノール(芳香族ジヒドロキシ化合物)と炭酸ジエステルとからエステル交換法にて製造された実質的に塩素原子を含まないポリカーボネート樹脂があげられる。

本発明におけるゴム強化樹脂とはゴム質重合体および、1種また

は、2種以上のビニル化合物を成分に含むゴム強化樹脂全般を指す。

ゴム強化樹脂の成分であるゴム質重合体としては、ガラス転移温度が0℃以下のものであれば用いることができる。具体的には、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体等のジエン系ゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム、ポリイソプレン、ポリクロロプレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソプレンブロック共重合体等のブロック共重合体およびそれらの水素添加物等を使用することができる。これらの重合体の中で、好ましくは、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリアクリル酸ブチル等が挙げられる。

ゴム強化樹脂中のゴム質重合体の割合は1～95重量%の範囲で用いられるが、必要とする機械的強度、剛性、成形加工性に応じて決められる。好ましくは、5～45重量%であり、より好ましくは10～40重量%である。

ゴム強化樹脂の成分であるビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルアクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレート類、アクリル酸、メタクリル酸などの(メタ)アクリル酸類、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体、無水マレイン酸等の α , β -不飽和カルボン酸、N-フェニルマレイミド、N-メチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系単量体、グリシジルメタクリレート等のグリシジル基含有単量体があげられるが、好ましくは、芳香族ビニル化合物、アルキル(メタ)アクリレート類、シアン化ビニル単量体、マレイミド系

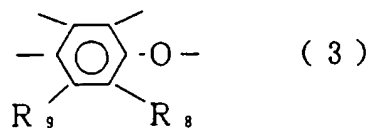
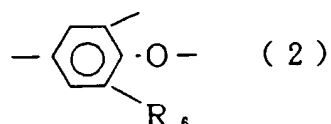
単量体であり、さらに好ましくは、スチレン、アクリロニトリル、N-フェニルマレイミド、ブチルアクリレートである。これらのビニル化合物は単独あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。好ましくは、芳香族ビニル化合物と芳香族以外のビニル化合物の組み合わせである。この場合、芳香族ビニル化合物と芳香族以外のビニル化合物は任意の割合で用いられるが、芳香族以外のビニル化合物の好ましい割合は、ビニル化合物のみの合計量に対して、5～80重量%の範囲である。

ゴム強化樹脂の製造方法は特に限定されないが、例えばゴム質重合体の存在下に、1種または2種以上のビニル化合物をグラフト重合することにより、また、グラフト重合して得た共重合体に、別に製造した、1種または、2種以上のビニル化合物からなる共重合体をブレンドしても得ることができる。こうした樹脂は、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂（ABS樹脂）、アクリロニトリル-ブチルアクリレート-スチレン樹脂（AAS樹脂）、ハイインパクトポリスチレン樹脂（HIPS）等があげられる。

ポリカーボネート樹脂とゴム強化樹脂とをブレンドして用いる場合その割合は、必要とする機械的強度、剛性、成形加工性、耐熱性に依じて、ポリカーボネート樹脂が1～99重量%、ゴム強化樹脂が99～1重量%の範囲で決められる。好ましくは、ポリカーボネート樹脂が20～95重量%、ゴム強化樹脂が80～5重量%であり、さらに好ましくは、ポリカーボネート樹脂が30～90重量%、ゴム強化樹脂が70～10重量%である。

ポリフェニレンエーテル樹脂とは、下記の一般式（2）及び／又は（3）で表される繰返し単位を有する単独重合体、あるいは共重合体である。

R₅R₁₀ R₇



(ここで、R 5、R 6、R 7、R 8、R 9、R 1 0 は独立に炭素 1 ～ 4 のアルキル基、アリール基、ハロゲン、水素を表す。但し、R 9、R 1 0 は同時に水素ではない。)

ポリフェニレンエーテル樹脂の単独重合体の代表例としては、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジエチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-n-プロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジ-n-プロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1, 4-フェニレン)エーテル等が挙げられる。

この中で、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルが特に好ましい。

ポリフェニレンエーテル共重合体とは、フェニレンエーテル構造を主単量単位とする共重合体である。その例としては、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体、2, 6-ジメチルフェノールとo-クレゾールとの共重合体あるいは2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノール及びo-クレゾールとの共重合体等がある。

また、本発明のポリフェニレンエーテル樹脂中には、本発明の趣旨に反しない限り、従来ポリフェニレンエーテル樹脂中に存在させ

てもよいことが提案されている他の種々のフェニレンエーテルユニットを部分構造として含んでいても構わない。少量共存させることが提案されているものの例としては、特願昭63-12698号及び特開昭63-301222号公報に記載されている、2-(ジアルキルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニットや、2-(N-アルキル-N-フェニルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニット等が挙げられる。

また、ポリフェニレンエーテル樹脂の主鎖中にジフェノキノン等が少量結合したものも含まれる。

さらに、例えば特開平2-276823号公報、特開昭63-108059号公報、特開昭59-59724号公報等に記載されている、炭素-炭素二重結合を持つ化合物により変性されたポリフェニレンエーテルも含む。

本発明に用いるポリフェニレンエーテル樹脂の製造方法は特に限定されるものではないが、例えば、米国特許4,788,277号明細書(特願昭62-77570号)に記載されている方法に従って、ジブチルアミンの存在下に、2,6-キシレノールを酸化カップリング重合して製造することができる。また、分子量および分子量分布は特に限定されるものではない。

ポリフェニレンエーテル樹脂にはポリスチレン系樹脂を任意の割合でブレンドして用いることができる。好ましくは、ポリフェニレンエーテル樹脂10~99重量%に対しポリスチレン系樹脂90~1の割合である。

本発明でいうポリスチレン系樹脂とは、ビニル芳香族重合体、ゴム変性ビニル芳香族重合体である。

ビニル芳香族重合体としては、スチレンのほか、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、2,4-ジメチ

ルスチレン、エチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレンなどの核アルキル置換スチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチル-*p*-メチルスチレンなどの α -アルキル置換スチレン等の重合体、及びこれら1種以上と他のビニル化合物の少なくとも1種以上との共重合体、これら2種以上の共重合体が挙げられる。ビニル芳香族化合物と共重合可能な化合物としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレートなどのメタクリル酸エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの不飽和ニトリル化合物類、無水マレイン酸等の酸無水物などが挙げられる。これらの重合体の中で特に好ましい重合体は、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体（AS樹脂）である。

また、ゴム変性ビニル芳香族重合体に用いるゴムとしては、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリイソプレン、ブタジエン-イソプレン共重合体、天然ゴム、エチレン-プロピレン共重合体などを挙げることができる。特に、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体が好ましく、ゴム変性芳香族重合体としては、HIPS、ABS樹脂が好ましい。

本発明に用いられる成分（B）は式（1）で表される有機リン系化合物である。成分（B）の式（1）中の n は、自然数であり、特に1～10の自然数が好ましい。また、置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 のうち少なくとも一つはフェニル基、少なくとも一つはキシリル基であって、他の置換基はフェニル基またはキシリル基である。特に式（1）において、置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 のキシリル基とフェニル基の数の割合が1：1～1：3である化合物が、流動性と耐熱性のバランスが高く、好適に用いられる。また、キシリル基としては、2,6-キシリル基が、耐熱性と耐加水分解性の面で特に優れている。一方、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 の全てがフェニル

基の場合、及び R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 の全てがトリル基の場合は、樹脂組成物の耐熱性及び難燃性が低下する。又、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 の全てがキシリル基の場合は、合成速度が遅いため経済的に不利なばかりでなく、粘度が上昇してハンドリングが困難になり、樹脂組成物の流動性と機械的物性が低下する。

成分(B)は、通常、式(1)において異なる n の値及び異なるフェニル基とキシリル基の割合を有する化合物の混合物である。

異なる n の値を有する化合物の混合物の場合、 n の重量平均値は、一般に1～5である。我々の研究解析によれば、 n の重量平均値が小さいほど、樹脂との相溶性及び難燃性能が高い。中でも $n=1$ の化合物は耐熱性と流動性のバランスが特に優れた樹脂組成物を与える上、驚くべき事にトリアリール磷酸エステルを上回る難燃性能を示すので、成分(B)は、 $n=1$ で表される化合物の占める割合が50重量%以上で、かつ n の重量平均値が1～3の範囲であることが好ましく、 $n=1$ で表される化合物の占める割合が成分(B)の60重量%以上で、 n の重量平均値が1～2の範囲である事が特に好ましい。

成分(B)の含有量は、成分(A)の種類と必要な難燃性に応じて決められるが、100重量部の成分(A)に対して、0.1～30重量部であることが必要である。0.1重量部未満では必要な難燃効果が発揮されない。30重量部を超えると樹脂の機械的強度を低下させる。好ましくは0.5～20重量部の範囲であり、特に好ましい範囲は、5～20重量部の範囲である。

本発明の成分(B)の化合物は、オキシハロゲン化リンとビスフェノールAを反応させた後、キシレノールを反応させ、さらにフェノールを加えて反応を完結する3ステップの合成方法により、任意の構造の物を選択的に効率よく製造することが出来る。

すなわち、第 1 反応工程でルイス酸などの触媒存在下に、ビスフェノール A とオキシハロゲン化リンを反応させてリン 2 量体を主成分とする組成物を合成し、必要に応じて未反応のオキシハロゲン化リンを蒸留などの方法により除去して、トリフェニルホスフェートなどのトリアリール燐酸エステルの副生を防止する。第 2 反応工程では、目的とする生成物組成に応じて、第 1 反応工程の生成物に、第 1 反応工程で用いたビスフェノール A に対し 1 ～ 3 倍モルのキシレノールを反応させる。そして、第 3 反応工程で、リンに結合した未反応のハロゲンに対して当量以上のフェノールを加えて反応を完結させ、必要に応じて蒸留などの方法により未反応のフェノールを除去した後、洗浄、濾過などの方法で触媒及び残留するハロゲン分を除去して目的物を得る。

本発明の有機リン系化合物の製造方法は、キシレノールのかさ高さ、すなわち立体障害効果により、第 1 反応工程の生成物に対するキシレノールの反応速度が、置換したキシリル基の数が多いほど低下する原理を利用している。従って、キシレノールとしては立体障害効果がもっとも高い 2, 6-キシレノールが所望の有機リン系化合物を得る上で好ましい。

また、オキシハロゲン化リンとしては、オキシ塩化リンが反応性と取り扱い易さの面で好ましい。

第 1 反応工程に於ける仕込み組成は、ビスフェノール A 1 モルに対し、オキシハロゲン化リン 1.5 ～ 10 モル、好ましくは 1.7 ～ 8 モル、さらに好ましくは 1.8 ～ 5 モルで、オキシハロゲン化リンの割合が少ないほど、式 (1) に於ける n の重量平均値が大きくなる。ビスフェノール A 1 モルあたりオキシハロゲン化リン 1.5 モル以下では、反応物がゲル化する。又、ビスフェノール A に対し、2 倍モル以上のオキシ塩化リンを仕込む場合、第 2 反応工程以降でのト

リアリールホスフェートの副生を抑えるため、第1反応工程終了後に、未反応のオキシハロゲン化燐を蒸留などの手段で除去することが好ましい。

本発明の有機リン系化合物の製造方法では、第2反応工程に於ける、キシレノールの仕込量により、生成物の組成をコントロールすることが出来る。すなわち、キシレノールをビスフェノールAに対し、1～3倍モルの範囲で仕込むことにより、生成物分子に含まれるキシリル基の割合が少ないものから多いものまで任意に製造することが出来る。中でも、難燃剤に適した生成物を得る仕込み比としては、1.0～2.0倍の範囲が好ましい。当モル以下では、キシリル基を含まない成分が生成して難燃性、耐熱性その他の性能が低下し、3倍モルを越えると、フェニル基を含まない成分が生成して高粘度化し、反応速度が著しく低下する。又樹脂組成物の流動性が低下するとともに、加水分解性が高まるためブリードが生じやすくなる。また、任意のキシリル基の割合を持つ有機リン系化合物を選択的に得るためには、反応温度をコントロールする事が重要であり、反応温度は50℃～200℃、好ましくは60℃～180℃、さらに好ましくは70℃～160℃である。50℃未満では十分な反応速度が得られず、200℃を越えるとキシレノールの反応選択性が低下して、キシリル基を含まない成分やフェニル基を含まない成分の生成割合が増加する。

第3反応工程に於ける、フェノールの仕込量は、第2反応工程終了時点での燐に結合した未反応ハロゲン原子の量と当量、もしくは過剰量とする。

又、第3反応工程においては、フェノールによるエステル交換反応や、例えば式(1)の $n=1$ の化合物2分子からトリアリールリン酸エステルと $n=2$ の化合物各1分子が生じる不均化反応等が並

行して生じる。これらの副反応は、反応温度が高いほど生じやすい為、第3反応工程においても、反応温度を 200°C 以下とすることが必要で、好ましくは 180°C 以下、さらに好ましくは 160°C 以下で反応を完結させる。反応温度の下限には特に制限はないが、反応速度を勘案して、通常 60°C 以上が好ましい。

一方、第3反応工程の反応速度は、第2反応工程生成物の置換基の立体障害のため小さい。この為に、第1反応工程でルイス酸触媒を添加するほか、反応速度の小さい第2反応工程及び／又は第3反応工程に於いて、触媒の追添を行うことが好ましい。

ルイス酸触媒としては、塩化アルミニウム、四塩化チタン、塩化鉄、塩化マグネシウム、塩化錫、塩化亜鉛、五塩化アンチモンなどが挙げられるが、第1反応工程においては、反応選択性の高く、ゲル化の生じにくい無水塩化マグネシウムが好ましい。又、第2反応工程及び／又は第3反応工程で追添する触媒としては、活性の高い無水塩化アルミニウムが好ましい。

触媒の添加量は、少ないと反応速度が低下し、多いとエステル交換反応や不均化反応を促進する為、第1反応工程で用いる触媒の量は、第1反応工程で仕込むビスフェノールA 1モルに対し $10^{-3} \sim 10^{-1}$ モルの範囲で、 $5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルの範囲が好ましい。第2反応工程及び／又は第3反応工程で加える触媒の量は、第1反応工程で仕込むビスフェノールA 1モルに対し各々 $10^{-3} \sim 10^{-1}$ モルの範囲で、かつ第1反応工程から第3反応工程を通して使用する触媒の総量は、第1反応工程で仕込むビスフェノールA 1モルに対し $10^{-3} \sim 2 \times 10^{-1}$ モルの範囲である。

第3反応工程の反応生成物は、必要に応じて蒸留などにより未反応のフェノールを除去するが、この工程においても、高温下ではエステル交換や不均化などの副反応が生じるため、操作温度を 200

℃以下に好ましく 180℃以下に、更に好ましくは 160℃以下に保つことが必要である。操作温度の下限には特に制限はないが、蒸留速度を勘案して、通常 140℃以上が好ましい。

得られた粗有機リン系化合物は、精製工程にて残留ハロゲンを除くすると共に、ルイス酸触媒を除去又は失活させる。精製の方法には特に制限はないが、純水、アルカリ性水、酸性水などを添加、攪拌して洗浄し、ルイス酸触媒を分解すると共に触媒金属と残留ハロゲンを水相に抽出した後、水相を分離、乾燥する方法が好ましい。なお、これらの工程を経た、ルイス酸触媒を含まない本有機リン系化合物は熱的に安定となり、300℃においても揮発、分解、変成は殆ど生じない。

本発明の有機リン系化合物の製造方法は、無溶媒下で実施しても良いし、キシレンなどの溶媒存在下に行うことも好ましい。又、製造した有機リン系化合物の一部を溶媒として使用することも好ましい。

なお、該有機リン系化合物の製造方法は、ビスフェノール A の代わりに 2 価フェノール類、キシレノールの代わりに 2 位と 6 位にアルキル基を持つフェノール類、フェノールの代わりに少なくとも 6 位に置換基を持たないフェノール類を用いても、対応する化合物を高選択率で得ることが出来る。

本発明の有機リン系化合物の製造方法以外の方法、たとえば、特公昭 62-25706 号などに示された、オキシハロゲン化燐と 1 価フェノール類、2 価フェノール類と一緒に仕込み、反応を行う方法、及び特公昭 54-32818 号や特開平 5-1079 号などに示された、オキシハロゲン化燐に 1 価フェノール類を反応させた後 2 価フェノール類を加えて反応を完結させる方法では、トリアリールリン酸エステル及びすべての置換基がフェニル基のみ又はキシリ

ル基のみの化合物の副生が多く、また特開昭 6 3 - 2 2 7 6 3 2 号などに示された、オキシハロゲン化燐と 2 価フェノール類を反応させた後 1 価フェノール類を加えて反応を完結させる方法によると、反応性の高いフェノールが選択的に反応して、すべての置換基がフェニル基である化合物が生成しやすく、又キシレノールの反応完結が困難で好ましくない。さらに、いずれの方法に於いても反応温度を 2 0 0 °C 以上にすると、前述のエステル交換や不均化などの副反応が生じて目的とする化合物の収率が低下する。

本発明の樹脂組成物は、式 (1) に於ける R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 の全てがフェニル基のみ又はキシリル基のみの化合物、及びトリアリールホスフェートなどの、成分 (B) 以外の有機リン系化合物（以後、総称して成分 (C) と記す）を、本発明の趣旨に反しない範囲で含有してよい。通常許容される、成分 (C) の含有量は、成分 (B) と成分 (C) の総量に対して 1 化合物あたり 3 0 重量 % 以下、かつ成分 (C) 全体として 4 0 重量 % 以下である。成分 (C) が上記の値を超えて含有されると、樹脂組成物の難燃性、耐熱性、流動性及び耐ブルーミング性のバランスを良好に保つことが困難になる。

成分 (B) に併用して滴下防止剤を用いることは効果的であり好ましい。滴下防止剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン等のパーフルオロアルカンポリマー、シリコンゴム、アクリル-シリコン複合ゴムなどがある。

特に好ましくはポリテトラフルオロエチレンであり、成分 (A) を 1 0 0 重量部としたとき 0. 0 1 ~ 3 重量部の範囲にあることが好ましく、より好ましくは 0. 0 5 ~ 2 重量部である。0. 0 1 重量部未満の場合は、燃焼時の滴下防止効果が不十分であり、高い難燃性が得られない。また、3 重量部を超える場合は成形加工性およ

び剛性が低下する。

アクリル-シリコン複合ゴムとは、ポリオルガノシロキサンゴム成分10～90重量%とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分90～10重量%(合計で100重量%)とが相互に絡み合った構造を有した複合ゴムに、1種または、2種以上のビニル系化合物がグラフト重合して形成されたグラフト共重合体である。

ここでビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルアクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレート類、アクリル酸、メタクリル酸などの(メタ)アクリル酸類、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体、無水マレイン酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸、N-フェニルマレイミド、N-メチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系単量体、グリシジルメタクリレート等のグリシジル基含有単量体があげられるが、好ましくは、芳香族ビニル化合物、アルキル(メタ)アクリレート類、シアン化ビニル単量体、マレイミド系単量体であり、さらに好ましくは、スチレン、アクリロニトリル、N-フェニルマレイミド、ブチルアクリレート、メチルメタクリレートである。これらのビニル化合物は単独あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。複合ゴムの成分であるポリオルガノシロキサンゴムとポリアルキル(メタ)アクリレートゴムは実質上分離できない構造を有しており、好ましい粒子径は0.08～0.6 μ mである。こうした構造を有する複合ゴムの製造は、例えば特開昭64-79257号公報、特開平1-190746号公報で記載された方法を用いることができる。

アクリル-シリコン複合ゴムの含有量は、成分(A)を100重

量部としたとき 0.01～10 重量部の範囲にあることが好ましく、より好ましくは 0.05～5 重量部である。0.01 重量部未満の場合は、燃焼時の滴下防止効果が不十分であり、高い難燃性が得られない。また、10 重量部を超える場合は成形加工性および剛性が低下する。

本発明の樹脂組成物には、樹脂組成物の改質を行う目的で、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、炭酸カルシウム、タルク、雲母、などの無機フィラーや炭素繊維、木炭等の強化剤を添加することができる。好ましい添加量は、熱可塑性樹脂(A) 100 重量部に対して、0.01～60 重量部、より好ましくは 5～55 重量部である。

さらに必要に応じて通常の添加剤、すなわち、滑剤、帯電防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、酸化チタン、表面改質剤、分散剤、可塑剤、安定剤などを添加することができる。

本発明における樹脂組成物の製造方法については、特に限定されず、通常の方法、例えば、押出混練によるメルトブレンド等により製造することができる。

発明を実施するための最良の形態

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

有機リン系化合物の分析法を以下に示す。

1. 生成物の定量

①縮合度 n の組成 : 東ソー GPC

カラム 東ソー TSK gel G2000HXL 2本

東ソー TSK gel G3000HXL 1本

直列

溶媒 THF flow = 1 ml / 分

検出器 UV $\lambda = 254 \text{ nm}$

試料 THF 200倍希釈 注入量 $5 \mu\text{l}$

定量法 絶対検量線法

② 2量体 (n = 1成分) の組成 : 島津 LC-10A

カラム 東ソー TSK gel ODS-80T

溶媒 メタノール / 水 = 90 / 10

flow = 0.5 ml / 分

検出器 UV $\lambda = 254 \text{ nm}$

試料 メタノール 100倍希釈 注入量 $10 \mu\text{l}$

定量法 面積比

2. 成分の同定

測定装置 = LC-MS (日立API式)

カラム 東ソー TSK gel ODS-80T

溶媒 メタノール / 水 = 95 / 5

flow = 1 ml / 分

試料 メタノール 100倍希釈 注入量 $10 \mu\text{l}$

イオン化 ドリフト電圧 180V

霧化室 280°C 脱溶媒室 350°C

測定範囲 m/e 200 ~ 1000

また、用いた材料を以下に示す。

1. 樹脂

(ポリカーボネート樹脂 A-1)

重量平均分子量 24,500 のポリカーボネート樹脂

(ゴム強化樹脂 A-2)

ブタジエン単位 29.7 重量%

アクリロニトリル単位 19.0重量%

スチレン単位 51.3重量%

からなるABS樹脂。

(ゴム強化樹脂A-3)

ブチルアクリレートゴム成分 20重量%

アクリロニトリル単位 24重量%

スチレン単位 56重量%

からなるAAS樹脂。

(ゴム強化樹脂A-4)

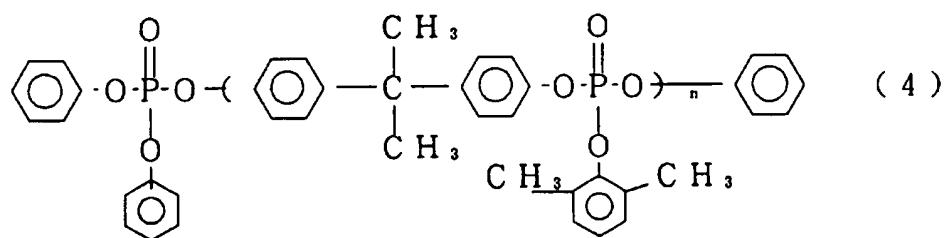
ブタジエンゴム成分 12重量%

スチレン単位 88重量%

からなるHIPS樹脂。

(有機リン系化合物B-1)

キシリル基とフェニル基の比率が1:2.5、nの重量平均値が1.5である式(4)で表される有機リン系化合物。

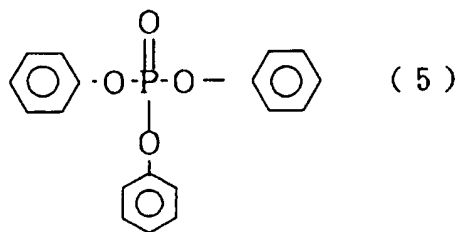


(有機リン系化合物B-2)

キシリル基とフェニル基の数の割合が1:2.3、nの重量平均値が2.5である式(4)で表される有機リン系化合物。

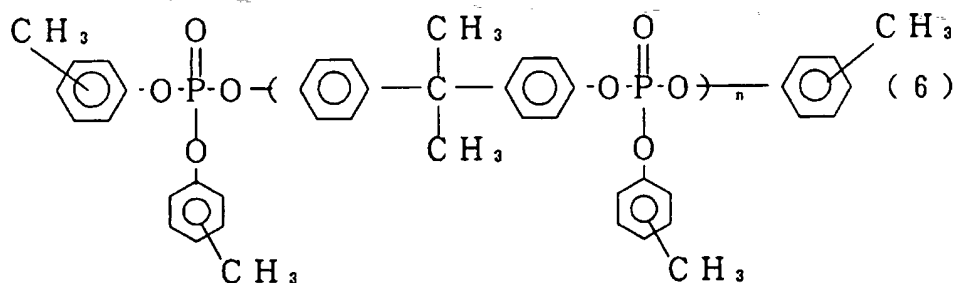
(有機リン系化合物B-3)

式(5)で表されるトリフェニルホスフェート(TPP)



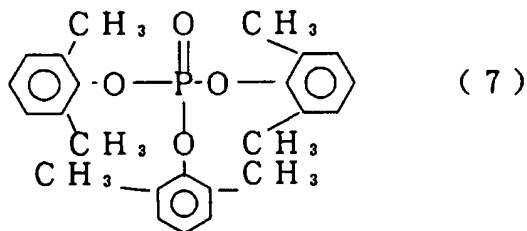
(有機リン系化合物 B-4)

n の重量平均値が 1.6 である式 (6) で表されるビスフェノール A ポリクレジルホスフェート。



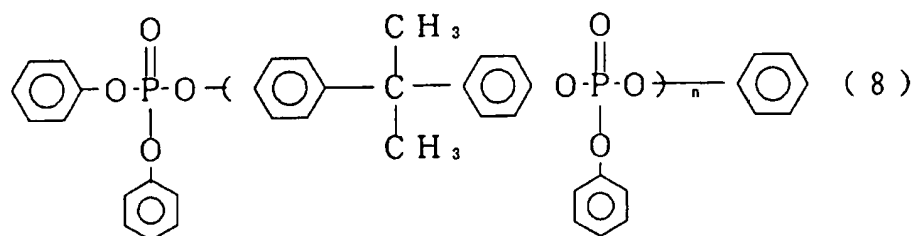
(有機リン系化合物 B-5)

キシリル基とフェニル基の数の割合が 1 : 2.5、n の重量平均値が 1.3 である式 (4) で表される有機リン系化合物 96 重量%と式 (5) で表されるトリフェニルホスフェート 2 重量%、式 (7) で表される有機リン系化合物 2 重量%から成る混合物。



(有機リン系化合物 B-6)

n の重量平均値が 1.5 である式 (8) で表される有機リン系化合物 95 重量%と式 (5) で表されるトリフェニルホスフェート 5 重量%から成る混合物。

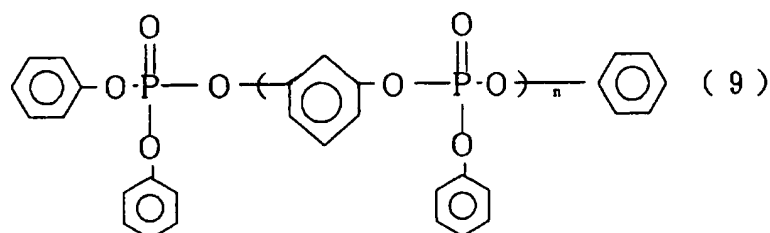


(有機リン系化合物 B-7)

n の重量平均値が 1.3 である式 (8) で表される有機リン系化合物。

(有機リン系化合物 B-8)

n の重量平均値が 1.5 である式 (9) で表される有機リン系化合物。



(その他の添加剤 C-1)

(アクリル-シリコン複合ゴム)

ポリオルガノシロキサンラテックス	100部
n-ブチルアクリレート	37.5部
アリルメタクリレート	2.5部
メタクリル酸メチル	30部

からなるグラフト共重合体 (特開昭 64-79257 号実施例、参考例 1 記載の方法でアクリロニトリルとスチレンの混合液のかわりにメタクリル酸メチルを用いてグラフト重合したもの)。

(その他の添加剤 C-2)

平均粒子径 500 μm のポリテトラフルオロエチレン。

【実施例 1 ～ 5、比較例 1、2】

以上のように調製した樹脂を表 1 に掲げる組成（単位は重量部）でブレンドし、シリンダー温度が 240℃に設定された 2 軸押出機で混練造粒した後、射出成形機（シリンダー温度 250℃、金型温度 65℃）を用いて物性測定用試験片、燃焼試験用試験片およびブルーミング測定用試験片を得た。表 2 に得られた試験片を用いて評価を行った結果を掲げる。

難燃性：UL 94 規格垂直燃焼試験（厚み 1 / 12 インチ）に基づき測定。

アイゾット衝撃値：ASTM D 256、試験片厚さ 1 / 8 インチ、ノッチ付き。単位 kg・cm/cm

メルトフローレート（MFR）：JIS K 7210 に基づき、220℃、10 kg で測定。単位；g / 10 分

加熱変形温度（HDT）：ASTM D 648、試験片厚さ 1 / 8 インチ、荷重 18.6 kg/cm²、単位℃

ブルーミング：成形片を 80℃の温水に 150 時間浸せき後、成形片表面を観察して評価

○ リン酸エステルの析出なし、強度保持

× リン酸エステルの析出あり、強度劣化

【実施例 6 ～ 10、比較例 3、4】

以下の測定方法を変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で評価を実施した。各成分の配合組成を表 3、評価結果を表 4 に掲げる。

難燃性：UL 94 規格垂直燃焼試験（厚み 1 / 8 インチ）に基づき測定。

【実施例 11 ～ 15、比較例 5、6】

以下の測定方法を変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で評価を実施した。各成分の配合組成を表 5、評価結果を表 6 に掲げる。

アイゾット衝撃値：ASTM D256、試験片厚さ1/4インチ、ノッチ付き。単位 $\text{kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}$

加熱変形温度（HDT）：ASTM D648、試験片厚さ1/4インチ、荷重18.6 kg / cm^2 、単位 $^{\circ}\text{C}$

ブルーミング：サンプル樹脂ペレットを熱天秤（セイコーTG/DTA220）により、窒素雰囲気下 $20^{\circ}\text{C} / \text{分}$ の昇温速度で樹脂の重量減少を測定した。重量減少の大きさは成形加工時のガス発生量（ブルーミングの大きさ）を反映しており、 280°C における減少量（重量%）で比較評価した。数字が小さいほどガス発生量は小さく、ブルーミングも小さいと言える。

【実施例16～18、比較例7～10】

組成物の評価は以下の方法及び条件で行った。

難燃性：UL94規格垂直燃焼試験（厚み1/8インチ）に基づき測定。

発煙量：樹脂組成物をパージする際の射出成形機のノズル部から発生する発煙量を目視で観察した。

組成物の安定性：試験片の加水分解促進試験後の吸水率と電気特性としての誘電正接の変化を安定性の指標とした。加水分解促進試験は、試験片を 120°C 、2気圧飽和水蒸気下で200時間暴露することにより行った。吸水率は加水分解促進試験前後の試験片の重量変化から求めた。誘電正接はASTM D150に従って、 23°C 、60Hzで測定した。

熱変形温度：ASTM D648、試験片厚さ1/4インチ、荷重18.6 kg / cm^2 、単位 $^{\circ}\text{C}$

メルトフローレート（MFR）：JIS K7210に従い、 250°C 、10 kg 荷重で測定。単位： $\text{g} / 10 \text{分}$

【実施例16】

クロロホルム中 30℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.47であるポリ2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル（以下PPEと略称する）67重量部、耐衝撃性ポリスチレン樹脂（以下HIPP Sと略称する）〔旭化成工業（株）製：旭化成ポリスチレン492〕24重量部、ポリスチレン樹脂（以下GPPSと略称する）〔旭化成工業（株）製：旭化成ポリスチレン685〕9重量部の樹脂組成物の合計100重量部に対して、有機リン系化合物（B-1）14重量部と、酸化亜鉛1.0重量部、オクタデシル-3-（3-5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート0.3重量部を混合し、シリンダー温度300℃に設定した二軸押出機にて熔融混練し、ペレットを得た。このペレットを用いて射出成形を行い、評価した。結果を表7に示した。

【実施例17】

有機リン系化合物（B-1）14重量部を11重量部に変えて実施例21と同様に評価を行い、その結果を表7に示した。

【比較例7～9】

各成分を表7に示す組成で混合し、実施例17と同様に評価を行い、その結果を表7に示した。

【実施例18】

PPE100重量部と有機リン系化合物（B-1）18重量部とをシリンダー温度320℃に設定した二軸押出機にて混練しペレットを得た。このペレットを用いて射出成形を行い、評価した。結果を表8に示した。

【比較例10】

有機リン系化合物（B-1）を（B-8）に変えて実施例23と同様に評価を行い、その結果を表8に示した。

【実施例19、比較例11～13】

表 9 に掲げる組成（単位は重量部）でブレンドした樹脂を、シリンダー温度が 240℃に設定された 2 軸押出機で混練造粒した後、射出成形機（シリンダー温度 250℃、金型温度 65℃）を用いて物性測定用及び燃焼試験用の試験片を得た。表 10 に得られた試験片を用いて評価した結果を掲げる。

難燃性：UL 94 規格垂直燃焼試験（厚み 1/12 インチ、及び 1/16 インチ）に基づき測定。

アイゾット衝撃値：ASTM D 256、試験片厚さ 1/4 インチ、ノッチ付き。単位 $\text{kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}$

加熱変形温度（HDT）：ASTM D 648、試験片厚さ 1/4 インチ、荷重 18.6 kg / cm^2 、単位℃

【実施例 20】

ビスフェノール A 114 g（0.5 モル）、オキシ塩化リン 154 g（1.0 モル）、及び無水塩化マグネシウム 1.4 g（0.015 モル）を、かくはん機・還流管付きの 500 ml 四つ口フラスコに仕込み、窒素気流下 70～140℃にて 4 時間反応させた。（第 1 反応工程）

反応終了後、反応温度を維持しつつ、フラスコを真空ポンプにて 200 mmHg 以下に減圧し、未反応のオキシ塩化リンをトラップにて回収した。

ついでフラスコを室温まで冷却し、2,6-キシレノール 61 g（0.5 モル）、及び無水塩化アルミニウム 2.0 g（0.015 モル）を加え、100～150℃に加熱して 4 時間反応させた。（第 2 反応工程）

ついでフラスコを室温まで冷却し、フェノール 141 g（1.5 モル）を加え、100℃～150℃に加熱して 4 時間保持し、反応を完結させた。（第 3 反応工程）

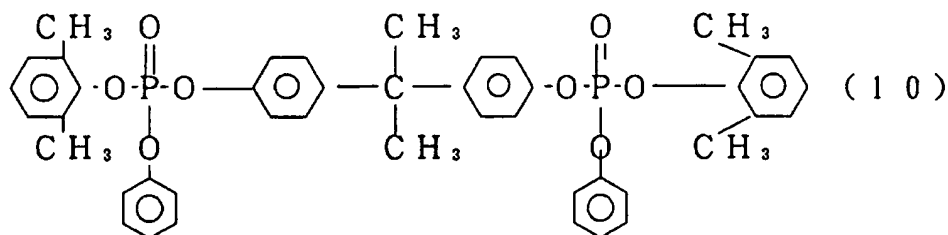
そのままの温度で2 mmHgまで徐々に減圧し、未反応のフェノールを溜去した。

反応時に発生する塩化水素ガスは水酸化ナトリウム水溶液にて捕集し、中和滴定によりその発生量を測定して反応の進行をモニターした。

反応物を酸及び蒸留水で洗浄した後、真空乾燥して、式(4)で表される有機リン系化合物を主成分とする淡黄色透明な組成物を得た。組成分析結果を表11に示す。成分(B)の純度は87重量%、 n の重量平均値は1.5であった。

【実施例21】

第1反応工程でオキシ塩化リン192g(1.25モル)、第2反応工程で、2,6-キシレノール122g(1.0モル)、第3反応工程で、フェノール94g(1.0モル)を用いる以外は実施例20と同じ方法で、式(10)で表される有機リン系化合物を主成分とする淡黄色透明な組成物を得た。組成分析結果を表11に示す。成分(B)の純度は96重量%、 n の重量平均値は1.3であった。



【比較例14】

第2反応工程、第3反応工程及び未反応フェノールの溜去を220℃で行う以外は、実施例25と同じ方法で茶褐色の粘調な反応物を得た。組成分析結果を表11に示す。反応物の n の重量平均値は3.1で、成分(C)を48重量%含有した。

【実施例22, 23】

ポリカーボネート樹脂（A-1）75重量部、ゴム強化樹脂（A-2）25重量部、実施例24又は実施例25で製造した有機リン系化合物15重量部、及び添加剤（C-2）をブレンドし、実施例1と同様の方法で試験片を作成した。表12に、得られた試験片を用いて以下の方法及び条件で評価を行った結果を掲げる。

難燃性：UL94規格垂直燃焼試験（厚み1/16インチ）に基づき測定。

加熱変形温度（HDT）：ASTM D-648、試験片厚さ1/4インチ、荷重1.8. 6kg/cm²、単位℃

産業上の利用分野

以上に示す通り、本発明の難燃性樹脂は、優れた耐熱性、薄肉での耐衝撃性を有し、難燃剤のブルーミングがない優れた特性を有する。

表 1

	樹脂組成 (重量部)		
	ポリカーボネート(A)	リン化合物(B)	その他(C)
実施例 1	A - 1 1 0 0	B - 1 1 5	C - 1 0 . 1
2	A - 1 1 0 0	B - 1 1 0	C - 1 0 . 1
3	A - 1 1 0 0	B - 1 2 0	C - 1 0 . 1
4	A - 1 1 0 0	B - 1 1 5	C - 2 0 . 3
5	A - 1 1 0 0	B - 2 1 5	C - 1 0 . 3
比較例 1	A - 1 1 0 0	B - 3 1 5	C - 1 0 . 1
2	A - 1 1 0 0	B - 4 1 5	C - 1 0 . 1

表 2

	メルトフローレート	アイソット 衝撃値	加熱変形 温度	フーリング	UL 9 4
実施例 1	2 0	1 0	9 6	○	V - 0
2	1 5	2 0	1 0 0	○	V - 0
3	2 6	8	9 3	○	V - 0
4	1 8	1 2	9 6	○	V - 0
5	1 9	1 2	9 8	○	V - 0
比較例 1	2 4	1 0	8 0	×	V - 0
2	1 9	6	8 9	○	V - 0

表 3

例	樹脂組成物（重量部）			
	樹脂（A）			
	ポリカーボネート	ガラス強化樹脂	リン化合物(B)	その他
実施例 6	A-1 70	A-2 30	B-1 15	C-1 0.1
7	A-1 70	A-3 30	B-1 15	C-1 0.1
8	A-1 70	A-4 30	B-1 15	C-1 0.1
9	A-1 70	A-2 30	B-1 15	C-2 0.1
10	A-1 90	A-2 10	B-1 15	C-1 0.1
比較例 3	A-1 90	A-2 10	B-3 15	C-1 0.1
4	A-1 90	A-2 10	B-4 15	C-1 0.1

表 4

	メルトフローレート	アイソット 衝撃値	加熱変形 温度	フルミグ	UL 94
実施例 6	35	30	92	○	V-0
7	40	25	93	○	V-0
8	45	24	92	○	V-0
9	33	32	92	○	V-0
10	31	35	95	○	V-0
比較例 3	45	30	76	×	V-0
4	34	23	85	○	V-0

表 5

	樹脂組成（重量部）			
	樹脂組成物（A）		リン化合物（B）	その他
実施例	ポリカーボネート	ゴム強化樹脂		
1 1	A-1 85	A-2 1 5	B-5 1 0	C-2 0.3
1 2	A-1 85	A-3 1 5	B-5 1 0	C-2 0.3
1 3	A-1 85	A-4 1 5	B-5 1 0	C-2 0.3
1 4	A-1 85	A-2 1 5	B-5 1 0	C-1 0.1
1 5	A-1 90	A-2 1 0	B-5 1 5	C-2 0.3
比較例 5	A-1 85	A-2 1 5	B-3 1 0	C-2 0.3
6	A-1 85	A-2 1 5	B-6 1 0	C-2 0.3

表 6

実施例	メルトフローレート	アイソット 衝撃値	加熱変形 温度	フルーミング	UL 9 4
1 1	1 2	1 5	1 1 2	0 . 3	V - 0
1 2	1 5	1 3	1 1 3	0 . 3	V - 0
1 3	1 7	1 1	1 1 0	0 . 3	V - 0
1 4	1 3	1 5	1 1 2	0 . 3	V - 0
1 5	1 0	1 6	1 1 5	0 . 3	V - 0
比較例 5	1 8	1 3	9 7	2 . 2	V - 0
6	1 3	1 3	1 0 4	0 . 3	V - 0

表 7

	実施例 1 6	実施例 1 7	比較例 7	比較例 8	比較例 9
混合組成 (重量部)					
(A-5) P P E	6 7	6 7	6 7	6 7	6 7
(A-6) H I P S	2 4	2 4	2 4	2 4	2 4
G P P S	9	9	9	9	9
(B) リン酸エステル (B-1)	1 4	1 1			
(B-7)			1 1		
(B-8)				1 1	
(B-3)					1 1
評価					
難燃性 (U L 9 4)	V - 0	V - 0	V - 0	V - 0	V - 0
発煙量 (目視)	* 1	* 1	* 1	* 1	多い
加水分解促進試験後 の吸水率 (wt%)	* 2	1.3	3.2	22	10
加水分解促進試験前 の誘電正接	* 2	0.003	0.004	0.003	0.003
加水分解促進試験後 の誘電正接	* 2	0.004	0.010	0.088	0.007
H D T (°C)	117	123	117	114	109
M F R (g/10min)	7.1	4.7	4.7	5.0	7.0

* 1 : 殆どなし

* 2 : 未測定

表 8

	実施例18	比較例10
混合組成 (重量部)		
(A-5) P P E	1 0 0	1 0 0
(B) リン酸エステル (B-1)	1 8	
(B-8)		1 8
評価		
難燃性 (U L 9 4)	V - 0	V - 0
発煙量 (目視)	殆どなし	殆どなし
加水分解促進試験後 の吸水率 (wt%)	≤ 1	2 0 . 1

表 9

	樹 脂 組 成 物 (重 量 部)			
	樹 脂 (A)			
	ポリカーボネート	ガラス強化樹脂	リソ化合物(B)	その他
実施例19	A-1 85	A-2 15	B-5 10	C-2 0.3
比較例11	A-1 85	A-2 15	B-4 10	C-2 0.3
比較例12	A-1 85	A-2 15	B-6 10	C-2 0.3
比較例13	A-1 85	A-2 15	B-8 10	C-2 0.3

表 1 0

	難 燃 性 UL平均燃焼時間(秒)		アイゾット 衝撃値	加熱変形温度
	1/12 インチ	1/16 インチ		
実施例19	0.6	1.8	15	112
比較例11	3.6	6.3	12	105
比較例12	3.7	9.1	13	104
比較例13	0.6	3.7	13	103

表 1 1

			実施例 2 0	実施例 2 1	比較例 1 4
P C 組 成	トリアリールリン酸エステル		5	4	2 5
	有機リン系 化合物 (重量%)	n = 1	6 3	7 5	2 2
		n = 2	2 0	1 4	1 8
		n = 3	8	5	1 2
		n > 3	4	2	2 3
n の重量平均値			1 . 5	1 . 3	3 . 1
n = 1 成分組成 (分子中のキシ リル基の数、 重量%)		0	8	0	1 2
		1	6 3	1 5	2 5
		2	2 4	6 3	3 8
		3	4	2 2	1 6
		4	0	0	9

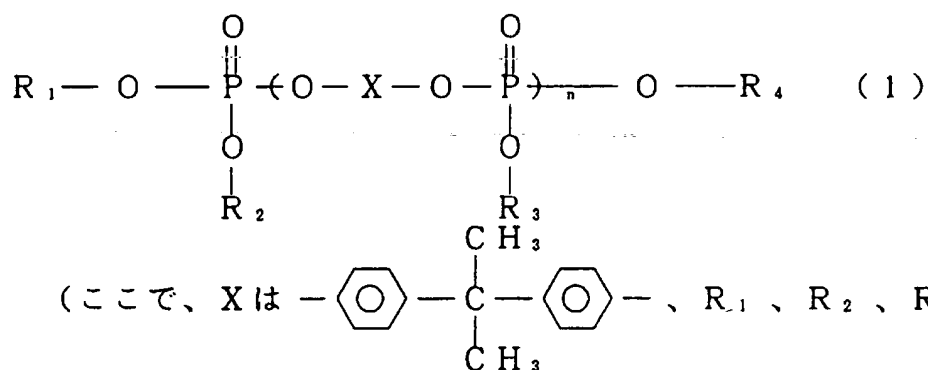
表 1 2

		実施例 2 2	実施例 2 3
P C 樹脂 (重量部)		7 5	7 5
A B S 樹脂 (重量部)		2 5	2 5
難燃剤種		実施例 2 1	実施例 2 2
難燃剤量 (重量部)		1 5	1 5
P T F E (重量部)		0 . 3	0 . 3
加熱変形温度 (°C)		1 0 3	1 0 0
難燃性	平均燃焼時間(秒)	1 . 8	1 . 7
	有炎滴下本数	0	0
	U L 9 4 判 定	V - 0	V - 0

請求の範囲

1. (A) 熱可塑性樹脂 100 重量部と

(B) 下記式 (1) で表される 1 種または 2 種以上の有機リン系化合物 0.1 ~ 30 重量部
からなる難燃性樹脂組成物。



、 R_4 はフェニル基又はキシリル基であって、少なくとも一つはフェニル基、少なくとも一つはキシリル基であり、 n は自然数である。)

2. 式 (1) において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 のキシリル基とフェニル基の数の割合が 1 : 1 ~ 1 : 3 である請求の範囲第 1 項の難燃性樹脂組成物。

3. 成分 (B) が 2 種以上の異なる n の値を持つ有機リン系化合物の混合物であり、 $n = 1$ で表される化合物の占める割合が 50 重量 % 以上で、 n の重量平均値が 1 ~ 3 の範囲である請求の範囲第 2 項の難燃性樹脂組成物。

4. 成分 (B) において、 $n = 1$ で表される有機リン系化合物の占

める割合が60重量%以上で、nの重量平均値が1～2である請求の範囲第3項の難燃性樹脂組成物。

5. 成分(B)において、キシリル基が2, 6-キシリル基である請求の範囲第4項の難燃性樹脂組成物。

6. 熱可塑性樹脂(A)がポリカーボネートである請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項又は第5項の難燃性樹脂組成物。

7. 熱可塑性樹脂(A)がポリカーボネート樹脂1～99重量%とゴム質重合体及び1種又は2種以上のビニル化合物を成分として含むゴム強化樹脂99～1重量%からなる樹脂組成物である請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項又は第5項の難燃性樹脂組成物。

8. 熱可塑性樹脂(A)がポリフェニレンエーテル樹脂である請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項又は第5項の難燃性樹脂組成物。

9. 熱可塑性樹脂(A)がポリフェニレンエーテル樹脂10～99重量%とポリスチレン系樹脂90～1重量%からなる樹脂組成物である請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項又は第5項の難燃性樹脂組成物。

10. ポリカーボネート樹脂がエステル交換法により製造されている請求の範囲第6項の難燃性樹脂組成物。

11. ポリカーボネート樹脂がエステル交換法により製造されている請求の範囲第7項の難燃性樹脂組成物。

12. さらにポリテトラフルオロエチレンを0.01～3重量部含む請求の範囲第6項の難燃性樹脂組成物。

13. さらにポリテトラフルオロエチレンを0.01～3重量部含む請求の範囲第7項の難燃性樹脂組成物。

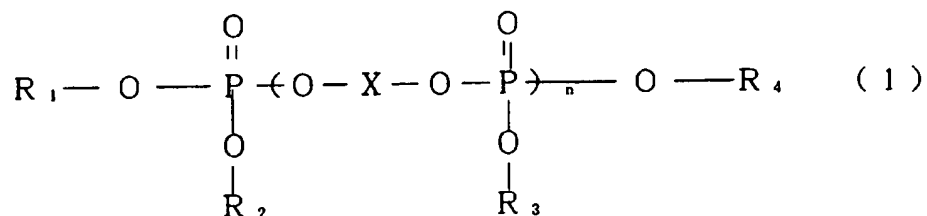
14. さらに無機フィラーを0.01～60重量部含む請求の範囲第6項の難燃性樹脂組成物。

15. さらに無機フィラーを0.01～60重量部含む請求の範囲第7項の難燃性樹脂組成物。

16. さらに無機フィラーを0.01～60重量部含む請求の範囲第9項の難燃性樹脂組成物。

17. ルイス酸触媒存在下に、オキシハロゲン化リンと2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパンの縮合反応を行う第1反応工程、第1反応工程の生成物とキシレノールの縮合反応を行う第2反応工程、第2反応工程の生成物とフェノールの縮合反応を行う第3反応工程、触媒を除去又は失活させる精製工程を有し、かつ原料仕込み組成が、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン1モルに対して、ルイス酸触媒 10^{-3} ～ 2×10^{-1} モル、オキシハロゲン化リン1.5～10モル、キシレノール1～3モルであって、反応工程を通して操作温度を200℃以下に保つ式(1)で

示される有機リン系化合物の製造方法。



(ここで、Xは $-\text{C}_6\text{H}_4 - \underset{\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{C}} - \text{C}_6\text{H}_4 -$ 、 R_1 、 R_2 、 R_3

、 R_4 はフェニル基又はキシリル基であって、少なくとも一つはフェニル基、少なくとも一つはキシリル基であり、 n は自然数である。)

18. ルイス酸触媒として、第1反応工程で無水塩化マグネシウムを使用し、第2反応工程及び／又は第3反応工程で無水塩化アルミニウムを追添し、かつ反応工程を通して操作温度を180℃以下に保つ請求の範囲17項の有機リン系化合物の製造方法。

19. 有機リン系化合物の量が、5～20重量部である請求の範囲第1項の難燃性樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/00535

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C07F9/12, C08K5/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C07F9/12, C08K5/52

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 2-225555, A (Polyplastics Co., Ltd.), September 7, 1990 (07. 09. 90) & US, 5135973, A & EP, 386916, A1 & BR, 9000756, A	1 - 19
A	JP, 5-1079, A (Daihachi Kagaku Kogyo K.K.), January 8, 1993 (08. 01. 93) & EP, 509506, A2	1 - 19
A	JP, 7-53876, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), February 28, 1995 (28. 02. 95) (Family: none)	1 - 19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

May 30, 1996 (30. 05. 96)

Date of mailing of the international search report

June 11, 1996 (11. 06. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 96/00535

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ' C 07 F 9 / 12, C 08 K 5 / 52

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ' C 07 F 9 / 12, C 08 K 5 / 52

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 2-25555, A (ポリプラスチックス株式会社), 7. 9月. 1990 (07. 09. 90) & US, 5135973, A & EP, 386916, A1 & BR, 9000756, A	1-19
A	J P, 5-1079, A (大八化学工業株式会社), 8. 1月. 1993 (08. 01. 93) & EP, 509506, A2	1-19
A	J P, 7-53876, A (旭化成工業株式会社), 28. 2月. 1995 (28 . 02. 95) (ファミリーなし)	1-19

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 05. 96

国際調査報告の発送日

11.06.96

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 浩子

4 H | 9155

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3443